

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17359

(43) 公開日 平成10年(1998)1月20日

(51) Int. C1. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B	35/18		C 0 4 B	35/18
	35/46		H 0 1 B	3/12 3 2 5
H 0 1 B	3/12	3 2 5	H 0 1 G	4/12 3 5 8
H 0 1 G	4/12	3 5 8		4/30
	4/30		C 0 4 B	35/46 C
審査請求	未請求	請求項の数 4	F D	(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-188094

(22) 出願日 平成8年(1996)6月28日

(71) 出願人 000204284  
 太陽誘電株式会社  
 東京都台東区上野6丁目16番20号

(72) 発明者 水野 洋一  
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(72) 発明者 茶園 広一  
 東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘電株式会社内

(74) 代理人 弁理士 畠田 法明

(54) 【発明の名称】誘電体磁器組成物と磁器コンデンサ

## (57) 【要約】

【課題】 高周波領域で使用される積層コンデンサ用の誘電体磁器組成物は焼成温度が1200～1500℃とかなり高温で、焼成のために多大な電力が必要であり、これが磁器コンデンサの製造コストを高めていた。

【解決手段】 この発明に係る誘電体磁器組成物は、一般式 $X(Mg_aZn_{(1-a)})_xSiO_{x+2}-YAl_2O_3-ZSrTiO_3$ で表わされ、これを構成する珪酸マグネシウム・亜鉛 $[Mg_aZn_{(1-a)}]_xSiO_{x+2}$ 、アルミナ $[Al_2O_3]$ 及びチタン酸ストロンチウム $[SrTiO_3]$ のモル比[%]が、これら3種の化合物のモル比(X, Y, Z)を示す3成分組成図に於いて、

A (94.9, 0.1, 5.0)

B (85.0, 10.0, 5.0)

C (65.0, 10.0, 25.0)

D (65.0, 0.1, 34.9)

で示される各点A～Dを頂点とする多角形で囲まれた範囲にあり、上記一般式中のa及びxの値が、

0.1 ≤ a ≤ 0.8

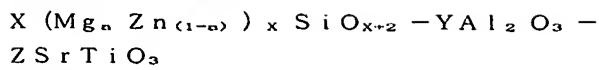
0.67 ≤ x ≤ 1.5

の範囲にある。

1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 一般式



で表わされ、

これを構成する珪酸マグネシウム・亜鉛 [ $(Mg_xZn_{(1-x)})_xSiO_{x+2}$ ]、アルミナ [ $Al_2O_3$ ] 及びチタン酸ストロンチウム [ $SrTiO_3$ ] のモル比 [%] が、これら3種の化合物のモル比 (X, Y, Z) を示す3成分組成図に於いて、

- A (94.9, 0.1, 5.0)
- B (85.0, 10.0, 5.0)
- C (65.0, 10.0, 25.0)
- D (65.0, 0.1, 34.9)

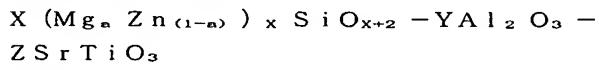
で示される各点A～Dを頂点とする多角形で囲まれた範囲にあり、上記一般式中のa及びxの値が、

$$0.1 \leq a \leq 0.8$$

$$0.67 \leq x \leq 1.5$$

の範囲にあることを特徴とする誘電体磁器組成物。

## 【請求項2】 一般式



で表わされ、

これを構成する珪酸マグネシウム・亜鉛 [ $(Mg_xZn_{(1-x)})_xSiO_{x+2}$ ]、アルミナ [ $Al_2O_3$ ] 及びチタン酸ストロンチウム [ $SrTiO_3$ ] のモル比 [%] が、これら3種の化合物のモル比 (X, Y, Z) を示す3成分組成図に於いて、

- A (94.9, 0.1, 5.0)
- B (85.0, 10.0, 5.0)
- C (65.0, 10.0, 25.0)
- D (65.0, 0.1, 34.9)

で示される各点A～Dを頂点とする多角形で囲まれた範囲にあり、

上記一般式中のa及びxの値が、

$$0.1 \leq a \leq 0.8$$

$$0.67 \leq x \leq 1.5$$

の範囲にある誘電体磁器組成物を誘電体層として用いた磁器コンデンサ。

【請求項3】 内部電極の材料として純Pdを使用したことを特徴とする請求項2に記載の磁器コンデンサ。

【請求項4】 誘電体層と内部電極とを交互に積層したことを特徴とする請求項2または3に記載の磁器コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、誘電体磁器組成物、特に数100MHz～数GHzの高周波領域で使用される0.1pF～30pF程度の低容量の磁器コンデンサの誘電体層を形成するのに適した誘電体磁器組成物

2

とこの誘電体磁器組成物を用いた磁器コンデンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 低容量の磁器コンデンサの誘電体層の材料としては、従来から、 $TiO_2$ 系材料、 $CaTiO_3$ 系材料、 $LaTiO_3$ 系材料、 $CaZrO_3$ 系材料、 $MgTiO_3$ 系材料等の低誘電率の誘電体磁器組成物が用いられていた。また、この種の磁器コンデンサの内部電極の材料としては、従来から、 $Pt$ ,  $Ag$ ,  $Pd$ , 卑金属 ( $Cu$ ,  $Ni$ ) 等が用いられていた。

【0003】 ここで、内部電極の材料中、 $Pt$ は高価な材料なのでコストを高めるという欠点があり、また、 $Ag$ は誘電体層中へマイグレーションし易く、磁器コンデンサの信頼性を低下させるという欠点があった。また、卑金属 ( $Cu$ ,  $Ni$ ) は材料自体のコストは低いので内部電極のコストを下げるこことはできるが、焼成雰囲気の制御が必要なため、この面でコストを高めるという欠点があった。

【0004】  $Pd$ は、粒子径や表面状態にも依るが、大体、収縮開始温度が約900°Cと低いので、収縮開始温度が1200～1500°Cとこれよりはるかに高い誘電体磁器組成物と高温で一体焼成した場合、収縮差からデラミネーションを生じさせ易いという欠点があったが、この欠点は $Pd$ に焼結遮延材などを添加することによって解決させていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上述した誘電体磁器組成物は焼成温度が1200～1500°Cとかなり高温なので、焼成のために多大な電力が必要であり、これが磁器コンデンサの製造コストを高めているという問題があった。

【0006】 また、数100MHz～数GHzの高周波領域で使用される0.1pF～30pF程度の低容量の積層磁器コンデンサの誘電体磁器組成物の誘電率は低いことが望まれるが、上述した誘電体磁器組成物は誘電率が20～200と比較的大きいので使い難いという問題があった。

【0007】 更に、内部電極材料として $Pd$ を使用する場合、デラミネーションを防止するために焼結遮延材などを添加しなければならないが、このようにすると、内部電極の比抵抗が上昇してESRが増大し、高周波領域におけるQ値が低下するという問題があった。

【0008】 この発明は、1100°C以下の温度で焼成でき、純 $Pd$ を内部電極の材料として使用してもデラミネーションを生じさせない低誘電率 ( $\epsilon_r$ ; 15以下) の誘電体磁器組成物とこの誘電体磁器組成物を用いた磁器コンデンサを提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 この発明に係る誘電体磁器組成物は、一般式



で表わされ、これを構成する珪酸マグネシウム・亜鉛  
[ $(Mg_x Zn_{(1-x)})_x SiO_{x+2}$ ] (以下、「MZS」という。)、アルミナ [ $Al_2O_3$ ] 及びチタン酸ストロンチウム [ $ZrTiO_3$ ] (以下、「ST」という。) のモル比 [%] が、これら3種の化合物のモル比 (X, Y, Z) を示す3成分組成図に於いて、

A (94.9, 0.1, 5.0)

B (85.0, 10.0, 5.0)

C (65.0, 10.0, 25.0)

D (65.0, 0.1, 34.9)

で示される各点A～Dを頂点とする多角形で囲まれた範囲にあり、上記一般式中のa及びxの値が、

$$0.1 \leq a \leq 0.8$$

$$0.67 \leq x \leq 1.5$$

の範囲にある。

【0010】ここで、MZSのモル比 [%] を上記の範囲としたのは、MZSのモル比 [%] が上記の範囲を逸脱すると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなるからである。

【0011】また、 $Al_2O_3$ のモル比 [%] を上記の範囲としたのは、 $Al_2O_3$ のモル比 [%] が上記の範囲を逸脱すると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなるからである。

【0012】また、STのモル比 [%] を上記の範囲としたのは、STのモル比 [%] が上記の範囲より大きくなると、誘電率  $\epsilon_r$  が15より大きくなったり、温度係数がマイナスに大きくなってしまい、また、STのモル比 [%] が上記の範囲より小さくなると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなるからである。

【0013】また、aの値を上記の範囲としたのは、aの値が上記の範囲より大きくなると、1100℃以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、aの値が上記の範囲より小さくなると、焼結体の内部にポアが多く存在するようになってしまい、Q値が1000より小さくなるからである。

【0014】また、xの値を上記の範囲としたのは、xの値が上記の範囲より大きくなると、1100℃の焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、xの値が上記の範囲より小さくなると、融着したり、焼結体中にポアが多く生成てしまい、Q値が1000より小さくなるからである。

【0015】また、この発明に係る磁器コンデンサは、上記の誘電体磁器組成物を誘電体層として用いたものである。ここで、内部電極の材料としてはPdを使用することができるが、Ag, Ptを用いてもよい。磁器コン\*

\* デンサは単層タイプのもの及び積層タイプのもののいずれにも適用できる。

【0016】また、この発明に係る磁器コンデンサは、低周波領域でも十分使用できるが、特に、数100MHz～数GHzの高周波領域で使用される0.1pF～30pF程度の低容量の磁器コンデンサとして用いるのに好適である。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】まず、 $MgO$ ,  $ZnO$ 及び $SiO_2$ を表1①及び表1②に示すような比率で秤量し、これらをボールミルに入れ、湿式で15時間粉碎混合し、これらの混合物からなる泥漿を得た。次に、この泥漿を取り出して濾過し、ケーキの部分を乾燥器に入れ、150℃で充分に乾燥させ、混合物の粉末を得た。

【0018】次に、この混合物の粉末を加熱炉に入れ、900～1200℃で仮焼し、混合物を構成している化合物を相互に反応させてMZSを得た。

【0019】次に、このMZSをボールミルに入れ、湿式で充分に粉碎してMZSの泥漿を得た。次に、この泥漿を取り出して濾過し、ケーキの部分を乾燥器に入れ、150℃で充分に乾燥させ、MZSの粉末を得た。

【0020】次に、MZS,  $Al_2O_3$ 及びSTを表1①及び表1②に示すような比率で秤量し、これらをボールミルに入れ、湿式で充分に混合し、これらの混合物からなる泥漿を得た。次に、この泥漿を取り出して濾過し、ケーキの部分を乾燥器に入れ、150℃で充分に乾燥させ、混合物の粉末を得た。

【0021】次に、この混合物の粉末を加熱炉に入れ、700～900℃で2～4時間仮焼した。その後、有機バインダを加えて造粒し、プレス成型して直径約10mm、厚さ約0.5mmの円板状の試料を作製した。

【0022】次に、この試料を950～1100℃で1～4時間焼成して焼結させ、Agペーストを塗布し、700℃で15分間焼成して外部電極を形成させ、磁器コンデンサを形成した。

#### 【0023】

##### 【表1①】

##### 【0024】

##### 【表1②】

【0025】次に、この磁器コンデンサについて、HP4284A、1MHz、1V<sub>rms</sub>のC, Q, 誘電率の温度係数(20℃を基準として85℃の変化率)、150℃における絶縁抵抗(10枚の平均)を調べたところ、表2①及び表2②に示す通りであった。なお、TCCは次の数1の式を用いて算出した。

#### 【0026】

##### 【数1】

$$TCC [ppm/\text{°C}] = \frac{C_{85} - C_{20}}{C_{20} \times 65} \times 10^6$$

【0027】

【表2①】

【0028】

【表2②】

【0029】表2①及び表2②に示す結果から、次のことわかる。すなわち、試料No. 39, 40に示すように、M<sub>Z</sub>Sのモル比 [%]が65.0モル[%]より少なくなると、1100°C以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなる。

【0030】また、試料No. 4, 19に示すように、A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>のモル比 [%]が10.0モル%より多くなると、1100°C以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、試料No. 32に示すように、A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>のモル比 [%]が0.1モル%より少くなると、1100°C以下の焼成で緻密な焼結体が得られなくなる。

【0031】また、試料No. 41に示すように、STのモル比 [%]が34.9モル%より多くなると、誘電率が大きくなったり、温度係数がマイナスに大きくなってしまい、試料No. 1, 4に示すように、STのモル比 [%]が5.0モル%より少くなると、1100°Cの焼成で緻密な焼結体が得られなくなる。

【0032】また、試料No. 20に示すように、aの値が0.8より大きくなると、1100°Cの焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、試料No. 28に示すように、aの値が0.1より小さくなると、焼結体内部にポアが多く存在してしまい、Q値が1000より小さくなってしまう。

【0033】また、試料No. 45に示すように、xの値が1.5より大きくなると、1100°Cの焼成で緻密な焼結体が得られなくなり、試料No. 47に示すように、xの値が0.67より小さくなると融着し易くなり、焼成適正温度幅が非常に狭くなってしまったり、焼結体中にポアが多く生成してしまい、Q値が1000より小さくなってしまう。

【0034】なお、M<sub>Z</sub>S, A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>及びSTからなる混合物の仮焼は行っても、行わなくても、所望の特性

は得られるが、仮焼の有無で電気的特性は変化する。ただし、仮焼は添加剤と主成分、或いは添加剤同志で反応が起り、結晶系が変化し、急激に収縮が生じたり、収縮率が大きくなる場合に有効である。すなわち、デラミネーション、クラック等の構造欠陥の抑制に有効である。

【0035】この発明の誘電体磁器組成物は、1100°C以下の焼成で焼結でき、誘電率が15以下と低く、Q値が高く（1MHzで1000以上）、150°Cでの抵抗率が高く（ $1.0 \times 10^3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ 以上）、容皿の温度係数が小さく、JIS規格の

CH特性（-60～+60 [ppm/°C]）

CJ特性（-120～+120 [ppm/°C]）

PH特性（-90～-210 [ppm/°C]）

RH特性（-160～-280 [ppm/°C]）

SH特性（-270～-390 [ppm/°C]）

を満足していることがわかる。

### 【0036】

【発明の効果】この発明によれば、数100MHz～数GHzの高周波領域においてQ値が高く、損失の小さな低容量（0.1pF～30pF）の積層コンデンサを得ることができるという効果がある。

【0037】また、この発明によれば、誘電体磁器組成物の焼結温度を1100°C以下に低下させることができるので、デラミネーション等の構造欠陥を抑制でき、磁器コンデンサ製造の際における焼成のための電力費を低減でき、コストダウンを図ることができるという効果がある。

【0038】また、この発明によれば、内部電極の材料として純Pdを使用することができるので、信頼性の高い磁器コンデンサを得るとこができるという効果がある。

### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1はM<sub>Z</sub>S, A<sub>12</sub>O<sub>3</sub>及びSTのモル比[%]を示す3成分組成図である。

### 【表1〇1】

		I材				II材		
		M Z S	a	x	仮焼	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S T	仮焼
1	x	94.5	0.8	1.0	1100	5.5	0	-
2	○	89.5	0.8	1.0	1100	5.0	5.5	-
3	○	94.9	0.2	1.0	1100	0.1	5.0	-
4	x	85.0	0.2	1.0	1100	11.7	3.3	-
5	○	85.0	0.2	1.0	1100	10.0	5.0	-
6	○	85.0	0.2	1.0	1100	9.6	5.4	-
7	○	86.4	0.2	1.0	1100	3.0	10.6	-
8	○	84.9	0.2	1.0	1100	4.8	10.3	-
9	○	83.8	0.2	1.0	1100	6.0	10.2	-
10	○	79.8	0.2	1.0	1100	10.0	10.2	-
11	○	81.5	0.2	1.0	1000	5.8	12.7	800
12	○	81.5	0.2	1.0	1100	5.8	12.7	800
13	○	81.5	0.2	1.0	1200	5.8	12.7	800
14	○	72.5	0.2	1.0	1000	5.2	22.3	850
15	○	72.5	0.2	1.0	1100	5.2	22.3	850
16	○	72.5	0.2	1.0	1200	5.2	22.3	850
17	○	74.5	0.2	1.0	1100	2.6	22.9	-
18	○	70.9	0.2	1.0	1100	7.4	21.7	-
19	x	67.2	0.2	1.0	1100	12.2	20.6	-
20	x	84.5	1.0	1.0	1100	5.0	10.5	-
21	x	84.5	0.9	1.0	1100	5.0	10.5	-
22	○	84.5	0.8	1.0	1100	5.0	10.5	-
23	○	79.5	0.8	1.0	1100	5.0	15.5	-
24	○	78.7	0.7	1.0	1100	4.8	16.5	-
25	○	77.6	0.5	1.0	1100	5.0	17.4	-
26	○	75.9	0.2	1.0	1100	5.4	18.7	-
27	○	74.5	0.1	1.0	1100	6.0	19.5	-
28	x	73.0	0	1.0	1100	6.5	20.5	-
29	○	74.4	0.2	1.33	1070	0.1	25.5	-
30	○	87.6	0.2	1.33	1070	0.1	12.3	-
31	○	82.5	0.2	1.33	1070	1.0	16.5	-
32	x	76.0	0.2	1.33	1070	0	23.0	-
33	○	70.9	0.2	1.33	1070	0.6	28.5	-
34	○	70.8	0.2	1.33	1070	1.2	28.0	-
35	○	69.5	0.2	1.33	1070	2.5	28.0	-

【表1〇2】

		I材				II材		
		M Z S	a	x	仮焼	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S T	仮焼
36	○	65.0	0.2	1.33	1070	10.0	25.0	-
37	○	65.0	0.2	1.33	1070	2.0	33.0	-
38	○	65.0	0.2	1.33	1070	0.1	34.9	-
39	x	60.0	0.2	1.33	1070	10.0	30.0	-
40	x	60.0	0.2	1.33	1070	2.0	38.0	-
41	x	60.0	0.2	1.33	1070	0.1	39.9	-
42	○	83.8	0.2	1.0	1070	6.0	10.2	-
43	○	82.3	0.2	1.2	1070	6.6	11.1	-
44	○	80.2	0.2	1.5	1070	7.3	12.5	-
45	x	77.0	0.2	2.0	1070	8.5	14.5	-
46	○	75.1	0.2	0.67	1070	8.5	16.4	-
47	x	76.7	0.2	0.5	1070	8.5	17.8	-
48	○	89.9	0.2	1.33	-	1.3	10.8	-
49	○	83.3	0.2	1.33	-	1.3	15.4	-
50	○	75.5	0.2	1.33	-	1.3	23.2	-
51	○	66.9	0.2	1.33	-	2.5	30.6	-
52	○	67.8	0.2	1.33	-	1.2	31.0	-

【表2〇1】

No.		焼成温度 [°C]	$\epsilon r$	Q	$\rho$ [MΩ cm]	TCC [ppm/°C]	特性 (JIS)	備考
1	x	1100						緻密な焼結体が得られない
2	○	1100	7.5	2858	2.1E7	+72.4	CJ	
3	○	1100	7.1	2416	2.0E7	+92.4	CJ	
4	x	1100						緻密な焼結体が得られない
5	○	1100	7.8	4151	2.1E7	+8.0	CH	
6	○	1100	8.2	5872	3.0E7	-15.4	CH	
7	○	1050	8.0	8995	2.5E6	-22.1	CH	
8	○	1100	8.4	7614	3.4E6	-51.2	CH	
9	○	1100	6.1	9753	2.2E6	-38.1	CH	
10	○	1100	8.9	8588	3.9E6	-63.2	CJ	
11	○	1035	8.0	9857	1.4E6	-9.5	CH	
12	○	1035	8.3	9258	4.9E6	-11.9	CH	
13	○	1035	7.7	9421	8.1E6	+3.8	CH	
14	○	1025	11.0	8734	7.3E6	-173.0	RH	
15	○	1035	13.1	8311	7.3E6	-378.6	SH	
16	○	1025	11.5	880	3.9E7	-216.0	RH	
17	○	1000	12.6	7510	1.2E5	-279.0	RH	
18	○	1035	12.0	3168	2.0E5	-258.1	RH	
19	x	1100						緻密な焼結体が得られない
20	x	1100						緻密な焼結体が得られない
21	x	1100	8.3	4569	1.5E7	+26.7	CH	
22	○	1100	8.5	3718	2.1E7	+39.2	CH	
23	○	1100	10.6	4021	2.2E7	-66.8	CJ	
24	○	1100	9.6	2530	2.2E7	-6.3	CH	
25	○	1050	9.6	2655	1.6E7	-50.1	CH	
26	○	1050	10.7	1802	1.7E7	-152.7	PH	
27	○	1050	10.8	1748	1.7E7	-184.9	RH	
28	x	1050	7.0	866	3.6E6	-238.9	RH	
29	○	1030	11.5	7485	2.0E7	-81.5	CJ	
30	○	1030	8.1	3634	1.0E7	+20.0	CH	
31	○	975	14.0	8950	3.5E7	-220.0	RH	
32	x	1100						緻密な焼結体が得られない
33	○	1080	12.8	6457	1.8E7	-182.0	RH	
34	○	1080	13.3	6554	1.5E7	-232.0	RH	
35	○	1030	12.3	9785	1.5E7	-145.0	PH	

【表201】

No.		焼成温度 [°C]	$\epsilon r$	Q	$\rho$ [MΩ cm]	TCC [ppm/°C]	特性 (JIS)	備考
36	○	1100	13.8	9568	2.8E7	-295.3	SH	
37	○	1100	14.1	7214	1.2E7	-352.3	SH	
38	○	1050	14.8	6925	8.2E6	-381.5	SH	
39	x	1100						緻密な焼結体が得られない
40	x	1100						緻密な焼結体が得られない
41	x	1100	21.5	3859	7.2E6	-475.1		
42	○	1075	8.0	8150	1.9E6	-11.4	CH	
43	○	1075	8.1	8331	1.5E7	-236	CH	
44	○	1075	7.9	9508	1.6E7	+34.8	CH	
45	x	1100						緻密な焼結体が得られない
46	○	1075	7.4	3521	1.8E7	+53.3	CH	
47	x	1075	6.8	739	2.1E7	+26.0	CH	
48	○	1050	7.2	5794	9.2E6	+73.3	CJ	
49	○	1050	8.7	5442	7.3E6	-26.3	CH	
50	○	1050	9.9	8743	4.1E7	-84.2	PH	
51	○	1050	12.1	7859	9.2E6	-215.0	RH	
52	○	1035	11.4	7547	3.5E7	-174.0	RH	

【図1】

